

REC'D PCT/JP 10

12 MAY 2004

10/534733  
PCT/JP2004/011910

22. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年10月29日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-369427  
[ST. 10/C]: [JP2003-369427]

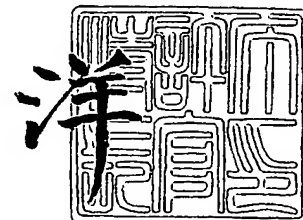
出 願 人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P01368  
【提出日】 平成15年10月29日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C03C 27/12  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内  
    【氏名】 深谷 重一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内  
    【氏名】 多田 俊生  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002174  
    【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社  
    【代表者】 大久保 尚武  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-299375  
    【出願日】 平成15年 8月22日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005083  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

少なくとも合わせガラス用中間膜とガラス板とが積層され、一体化されてなる合わせガラスであって、ヨーロッパ・エンハンスド・ビークルーセーフティ・コミッティー (European Enhanced Vehicle-safety Committee; EEVC/WG17) の規定に準拠して測定した頭部衝撃指数 (Head Injury Criteria; HIC) 値が 1000 以下であることを特徴とする合わせガラス。

**【請求項 2】**

合わせガラス用中間膜は、温度 20℃において、 $5.0 \times 10^1 \sim 3.0 \times 10^2$  Hz の周波数領域で周波数を変えながら測定した線形動的粘弾性試験における貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が  $1.0 \times 10^9$  Pa 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の合わせガラス。

**【請求項 3】**

合わせガラス用中間膜は、温度 20℃において、 $5.0 \times 10^1 \sim 3.0 \times 10^2$  Hz の周波数領域で少なくとも 1 点の  $\tan \delta$  が 0.1 以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の合わせガラス。

**【請求項 4】**

合わせガラス用中間膜は、温度 20℃において、引張速度 500%/分で引っ張った時の応力-歪み曲線から求められる降伏点応力 ( $\sigma_Y$ ) が 0.5 MPa 以下であり、降伏点歪み ( $\epsilon_Y$ ) が 10% 以上であり、破断点応力 ( $\sigma_B$ ) が 20 MPa 以下であり、かつ、破断点歪み ( $\epsilon_B$ ) が 200% 以上であることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

**【請求項 5】**

合わせガラス用中間膜は、破断エネルギーが  $1.0 \text{ J/mm}^2$  以上であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

**【請求項 6】**

合わせガラス用中間膜は、ポリビニルアセタール系樹脂 100 重量部に対し、中間膜用可塑剤 35 重量部以上が含有されてなることを特徴とする請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

**【請求項 7】**

合わせガラス用中間膜は、架橋されたポリビニルアセタール系樹脂からなることを特徴とする請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

**【請求項 8】**

合わせガラス用中間膜は、アセタール化度が 65～85 mol% のポリビニルアセタール系樹脂からなることを特徴とする請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

**【請求項 9】**

合わせガラス用中間膜は、赤外吸収スペクトルを測定した時の水酸基のピークの半値幅が  $250 \text{ cm}^{-1}$  以下であるポリビニルアセタール系樹脂からなることを特徴とする請求項 1～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

**【請求項 10】**

合わせガラス用中間膜は、多層構造であることを特徴とする請求項 1～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

**【請求項 11】**

合わせガラス用中間膜は、ゴム粒子が分散されていることを特徴とする請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

**【請求項 12】**

合わせガラス用中間膜は、厚みが  $700 \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1～請

求項 11 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

【請求項 13】

合わせガラス用中間膜は、温度  $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$  において、剥離速度  $500 \text{ mm/分}$  で測定した時の合わせガラス用中間膜とガラス板との  $180^{\circ}$  剥離強度が  $2.5 \text{ N/mm}$  以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 12 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

【請求項 14】

合わせガラス用中間膜は、合わせガラスとされた際の落球高さ測定試験により測定した落球高さが  $4 \text{ m}$  以上であることを特徴とする請求項 1～請求項 13 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

【請求項 15】

合わせガラス用中間膜がガラス板とガラス板との間に挟着されてなり、少なくとも一方のガラス板の厚みが  $1.8 \text{ mm}$  以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 14 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

【請求項 16】

合わせガラス用中間膜がガラス板と透明樹脂板との間に挟着されてなることを特徴とする請求項 1～請求項 14 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス。

【請求項 17】

透明樹脂板は、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂およびポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種類の樹脂からなることを特徴とする請求項 16 に記載の合わせガラス。

【請求項 18】

透明樹脂板は、透明エラストマーで被覆されていることを特徴とする請求項 16 または請求項 17 に記載の合わせガラス。

【書類名】明細書

【発明の名称】合わせガラス

【技術分野】

【0001】

本発明は、外部から加えられた衝撃を緩和する性能に優れ、特に車両用のガラスとして使用した場合において、対人事故が発生して頭部が衝突した時の衝撃緩和性能に優れる合わせガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、先進国では車対歩行者の衝突時における車の歩行者保護性能の評価システムが開発研究されている。車との衝突時に歩行者が致命傷を負う部位のうち最も多いのが頭部である。このため、頭部の衝撃保護評価を行うための頭部衝撃テスト法についても、国際規格（ISO/SC10/WG2）やEU規格（EEVC/WG10）が定められている。

【0003】

例えば、ヨーロッパ・エンハンスド・ビークル・セーフティ・コミッティー（European Enhanced Vehicle-safety Committee; EEVC/WG17）は、歩行者保護試験の1つとして頭部保護試験を提案しており、この頭部保護試験に準拠した方法により求められた頭部衝撃指数（Head Injury Criteria; HIC）値が1000を超えないことが車の安全性についての性能基準として提案されている。なお、HIC値が1000とは重傷を負う閾値であり、HIC値が1000を超えると通常の人間の生存確率は低くなると言われている。

【0004】

一方、近年の車両のフロントノーズは短くなる傾向にあり、最近の事故では大人の歩行者の頭部が車両と衝突する位置はボンネットに加えてフロントガラス（前面窓ガラス）も多い。しかし、EEVC/WG17の頭部保護試験は、試験範囲を乗用車のボンネット上のみと規定しているため、現在進められている国際研究調和活動（IHRA）では、大人の頭部保護試験の範囲にフロントガラスも含めることを検討している。

【0005】

現在、自動車のような車両、航空機、建築物等用のガラスとしては、外部衝撃を受けて破損しても、ガラスの破片が飛散することが少なく安全であるため、合わせガラスが広く用いられている。このような合わせガラスとしては、例えば、少なくとも一対のガラス板間に、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラル樹脂などの可塑化ポリビニルアセタール系樹脂からなる合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させて得られるもの等が挙げられる。

【0006】

しかし、従来の合わせガラスの多くは、HIC値が1000を超えるものであるという問題点がある。特に、自動車のフロントガラスでは、固定されている外周部付近において特にHIC値が高く、場合によっては2000を超えることもあるという問題点がある。このようなフロントガラスの外周部付近は、事故発生時に大人の歩行者の頭部が衝突する確率の高い箇所であり、歩行者が車両と衝突した際の頭部障害を回避するために、HIC値の低い合わせガラスが強く求められているのが現状である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、上記従来の問題点および現状に鑑み、外部から加えられた衝撃を緩和する性能に優れ、特に車両用のガラスとして使用した場合において、対人事故が発生して頭部が衝突した時の衝撃緩和性能に優れる合わせガラスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

請求項1に記載の発明（本発明）による合わせガラスは、少なくとも合わせガラス用中間膜とガラス板とが積層され、一体化されてなる合わせガラスであって、ヨーロッパ・エンハンスド・ビークルーセーフティ・コミッティー（European Enhanced Vehicle-safety Committee; EEVC/WG17）の規定に準拠して測定した頭部衝撃指数（Head Injury Criteria; HIC）値が1000以下であることを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明の合わせガラスは、EEVC/WG17の規定に準拠して測定したHIC値が1000以下であることが必要であり、好ましくは600以下であり、より好ましくは300以下である。上記HIC値が1000を超えると、合わせガラスを車両用のガラスとして使用した場合に、歩行者が車両と衝突した際の頭部障害を回避することができず、生存確率が低くなる。

【0010】

本発明の合わせガラスにおいて、上記HIC値は、大きさが600mm×600mmの合わせガラスを開口部が500mm×500mmの枠に固定し、その中央部表面に11.1m/secの速度でインパクトヘッドを衝突させることにより測定することができる。

【0011】

図1は、本発明の合わせガラスのHIC値を測定する際に使用するHIC値測定装置の一例を模式的に示す分解斜視図である。図1に示すように、HIC値測定装置は、主に、上端に合わせガラスの外周部分を載置するための鋸部が形成された箱状の支持部と、鋸部と略同形状の固定部と、人間の頭部を模した形状のインパクトヘッドとから構成されている。

【0012】

支持部の鋸部と固定部とは、それぞれ対応する位置に複数の貫通孔（図示せず）が形成されており、鋸部にHIC値を測定する合わせガラスを載置し、その合わせガラス上に固定部を配設した後、貫通孔にネジ等の固定部材を螺合することで、合わせガラスをその外周部分で保持固定できるようになっている。すなわち、図1に示すHIC値測定装置では、鋸部および固定部の内周部分の大きさが500mm×500mmとなっている。

【0013】

また、インパクトヘッドは、金属製のコアに半球状の樹脂製ヘッドスキンが取り付けられており、上記コア内部の中心には、3軸方向の加速度を測定する加速度センサが備えられている。このようなインパクトヘッドは、上記のように保持固定させた合わせガラスの上方に配置されており、合わせガラスの中央部表面に11.1m/secの速度で衝突させた際の衝撃を上記加速度センサが感知して合わせガラスのHIC値を測定する。

【0014】

本発明の合わせガラスのHIC値は、上記のようなHIC値測定装置を用い、EEVC/WG17の規定に準拠して、下記式（1）により算出することができる。

【0015】

【数1】

$$HIC = \left[ \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_1^2 a_r dt \right]^{2.5} (t_2 - t_1)_{\max} \quad \text{式(1)}$$

$$\text{但し } a_r = \sqrt{a_I^2 + a_F^2 + a_S^2}$$

【0016】

式(1)中、 $a_r$  は、インパクトヘッドの合成加速度(G)を表し、 $a_I$  は、インパクトヘッドの進行方向の加速度(G)を表し、 $a_F$  は、インパクトヘッドの前後方向の加速度(G)を表し、 $a_s$  は、インパクトヘッドの横方向の加速度(G)を表し、 $t_2 - t_1$  は、HIC値が最大になる時間間隔(最大0.015 sec)を表す。

#### 【0017】

上記HIC値が1000以下である低HIC値を達成できる合わせガラスとしては、特に限定されるものではないが、例えば、(1)合わせガラス用中間膜により衝撃を吸収する合わせガラス、(2)少なくとも一方のガラス板の厚みを薄くして、衝突時に容易にガラス板が変形および／または割れることにより衝撃を吸収するとともに、車両用のガラスとして必要な例えば耐貫通性等の基本的な諸性能を合わせガラス用中間膜の性能により達成する合わせガラス、(3)合わせガラスの一方の側(車両用のガラスとして使用した時に車内側となる側)をガラス板の代わりに透明樹脂板(透明樹脂フィルム)とすることにより合わせガラス全体の衝撃吸収性を向上させる合わせガラス等が挙げられる。以下、それぞれの場合について詳しく説明する。

#### 【0018】

上記(1)合わせガラス用中間膜により衝撃を吸収する合わせガラスとしては、特に限定されるものではないが、例えば、合わせガラス用中間膜として、貯蔵弾性率( $E'$ )が一定以下の合わせガラス用中間膜； $\tan \delta$ が一定以上の合わせガラス用中間膜；引張試験における応力-歪み曲線から求められる降伏点応力( $\sigma_Y$ )、降伏点歪み( $\epsilon_Y$ )、破断点応力( $\sigma_B$ )および破断点歪み( $\epsilon_B$ )が一定の要件を満たす合わせガラス用中間膜等を用いた合わせガラスが挙げられる。

#### 【0019】

すなわち、本発明の合わせガラスにおいて、合わせガラス用中間膜は、温度20℃において、 $5.0 \times 10^1 \sim 3.0 \times 10^2$  Hzの周波数領域で周波数を変えながら測定した線形動的粘弾性試験における貯蔵弾性率( $E'$ )が $1.0 \times 10^9$  Pa以下であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \times 10^9$  Pa以下である。

#### 【0020】

上記貯蔵弾性率( $E'$ )は、合わせガラス用中間膜の軟らかさを表す値である。十分に柔らかい合わせガラス用中間膜を用いることにより、得られる合わせガラスはHIC値の低いものとなる。上記貯蔵弾性率( $E'$ )が $1.0 \times 10^9$  Paを超えると、得られる合わせガラスのHIC値が1000を超えることがある。

#### 【0021】

また、上記合わせガラス用中間膜は、温度20℃において、 $5.0 \times 10^1 \sim 3.0 \times 10^2$  Hzの周波数領域で少なくとも1点の $\tan \delta$ が0.1以上であることが好ましく、より好ましくは0.3以上である。

#### 【0022】

上記 $\tan \delta$ は、貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )との比( $E''/E'$ )を意味し、合わせガラス用中間膜の動的粘弾性ひいては衝撃エネルギー吸収性を表す値である。十分に衝撃エネルギー吸収性の高い合わせガラス用中間膜を用いることにより、得られる合わせガラスはHIC値の低いものとなる。上記 $\tan \delta$ が0.1未満であると、得られる合わせガラスのHIC値が1000を超えることがある。

#### 【0023】

さらに、上記合わせガラス用中間膜は、温度20℃において、引張速度500%/分で引張った時の応力-歪み曲線から求められる降伏点応力( $\sigma_Y$ )が0.5 MPa以下であり、降伏点歪み( $\epsilon_Y$ )が10%以上であり、破断点応力( $\sigma_B$ )が20 MPa以下であり、かつ、破断点歪み( $\epsilon_B$ )が200%以上であることが好ましく、より好ましくは破断点応力( $\sigma_B$ )が13 MPa以下であり、かつ、破断点歪み( $\epsilon_B$ )が300%以上であり、さらに好ましくは破断点応力( $\sigma_B$ )が8 MPa以下であり、かつ、破断点歪み( $\epsilon_B$ )が500%以上である。

#### 【0024】

このような特性を満たす合わせガラス用中間膜は、衝突時に15 msec以内に伸びることにより衝撃のエネルギーを吸収することができ、このような合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスはHIC値の低いものとなる。合わせガラス用中間膜が上記特性のいずれかもしくは全てを満たしていないと、得られる合わせガラスのHIC値が1000を超えることがある。

#### 【0025】

上記合わせガラス用中間膜の応力-歪み曲線は、例えば、JIS K 7127「プラスチック引張特性の試験方法-第3部：フィルム及びシートの試験条件」に準拠して、引張試験機を用い、合わせガラス用中間膜のダンベル状1号形試験片を、温度20℃において、引張速度500%/分で引っ張って破断抵抗力(MPa)を測定することにより描くことができる。また、上記降伏点応力( $\sigma_Y$ )は、上記応力-歪み曲線上の降伏点における応力の値であり、上記降伏点歪み( $\epsilon_Y$ )は、上記降伏点における歪みの値であり、上記破断点応力( $\sigma_B$ )は、上記試験片が破断した時の応力の値であり、上記破断点歪み( $\epsilon_B$ )は、上記試験片が破断した時の歪みの値である。

#### 【0026】

このようにして求められる降伏点応力( $\sigma_Y$ )、降伏点歪み( $\epsilon_Y$ )、破断点応力( $\sigma_B$ )および破断点歪み( $\epsilon_B$ )が上記条件を満たす場合、上記合わせガラス用中間膜は、破断エネルギーが $1.0 \text{ J/mm}^2$ 以上であることが好ましい。上記破断エネルギーが $1.0 \text{ J/mm}^2$ 未満であると、得られる合わせガラスのHIC値が1000を超えることがある。なお、上記破断エネルギーは、上記引張試験における合わせガラス用中間膜の応力( $\sigma$ )と歪み( $\epsilon$ )とから下記式(2)により算出することができる。

$$\text{破断エネルギー (J/mm}^2\text{)} = \int \sigma d\epsilon \quad \text{式(2)}$$

#### 【0027】

上記貯蔵弾性率( $E'$ )、 $\tan \delta$ 、降伏点応力( $\sigma_Y$ )、降伏点歪み( $\epsilon_Y$ )、破断点応力( $\sigma_B$ )、破断点歪み( $\epsilon_B$ )および破断エネルギーが上述の条件(以下、「第一の条件」と記すこともある)を満たす合わせガラス用中間膜としては、具体的には、ポリビニルアセタール系樹脂を主成分としてなる合わせガラス用中間膜が挙げられる。

#### 【0028】

上記第一の条件を満たすポリビニルアセタール系樹脂を主成分としてなる合わせガラス用中間膜は、ポリビニルアセタール系樹脂100重量部に対し、中間膜用可塑剤35重量部以上が含有されてなることが好ましく、より好ましくは中間膜用可塑剤45重量部以上が含有されてなることであり、さらに好ましくは中間膜用可塑剤60重量部以上が含有されてなることである。

#### 【0029】

このようにポリビニルアセタール系樹脂に対して大量の中間膜用可塑剤を含有させることにより、得られる合わせガラス用中間膜は上記第一の条件を満たし得るものとなる。ポリビニルアセタール系樹脂100重量部に対する中間膜用可塑剤の含有量が35重量部未満であると、得られる合わせガラス用中間膜が上記第一の条件を満たすことができなくなることがある。

#### 【0030】

上記ポリビニルアセタール系樹脂は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、ポリビニルアルコールを温水に溶解し、得られた水溶液を所定の温度、例えば0~90℃、好ましくは10~20℃に保持しておいて、所要の酸触媒およびアルデヒドを加え、攪拌しながらアセタール化反応を進行させる。次いで、反応温度を例えば70℃に上げて熟成することにより反応を完結させ、その後、中和、水洗および乾燥を行ってポリビニルアセタール系樹脂の粉末を得る方法等が挙げられる。

#### 【0031】

上記アルデヒドとしては、特に限定されるものではないが、例えば、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒド、n-オクチルアル



デヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、ベンズアルデヒド、シンナムアルデヒドなどの脂肪族アルデヒドもしくは芳香族アルデヒドまたは脂環族アルデヒド等が挙げられ、なかでも、炭素数が4~8の*n*-ブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド等が好適に用いられ、とりわけ、耐候性に優れ、製造も容易なポリビニルアセタール系樹脂（ポリビニルブチラール樹脂）を得られることから、炭素数が4の*n*-ブチルアルデヒドがより好適に用いられる。これらのアルデヒドは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0032】

上記ポリビニルアセタール系樹脂に対して大量の中間膜用可塑剤を含有させた場合、得られる合わせガラス用中間膜の成形性（製膜性）が低下したり、中間膜用可塑剤がブリードアウトしたりする等の問題が発生することがあるが、例えば、中間膜用可塑剤の含有量の多いポリビニルアセタール系樹脂膜を中間膜用可塑剤の含有量の少ないポリビニルアセタール系樹脂膜で挟み込む多層構造の合わせガラス用中間膜としたり、ポリビニルアセタール系樹脂を架橋したりすることにより、上記問題の発生を抑制することができる。

#### 【0033】

中間膜用可塑剤の含有量の多いポリビニルアセタール系樹脂膜を中間膜用可塑剤の含有量の少ないポリビニルアセタール系樹脂膜で挟み込む多層構造とする場合、各層の中間膜用可塑剤の含有量の差は、ポリビニルアセタール系樹脂100重量部に対して、5重量部以上であることが好ましい。各層の中間膜用可塑剤の含有量の差がポリビニルアセタール系樹脂100重量部に対して5重量部未満であると、十分に衝撃を吸収する能力を持つ層と、この層を保護する層とに機能分担させることができなくなることがある。

#### 【0034】

ポリビニルアセタール系樹脂を架橋する場合、ポリビニルアセタール系樹脂の架橋方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコールを*n*-ブチルアルデヒドなどのアルデヒドによりアセタール化する際に、例えばグルタルアルデヒドのようなジアルデヒドを併用して、ポリビニルアセタール系樹脂の分子間をジアセタール結合により軽度架橋させる方法；ポリビニルアルコールのアセタール化反応において目的のアセタール化度の少なくとも90%に達した後、これに酸触媒を追加して60~95℃で反応させることにより、ポリビニルアセタール系樹脂の分子間をモノアセタール結合によって架橋させる方法；ポリビニルアセタール系樹脂に残存する水酸基と反応する例えばジイソシアネート類や多価エポキシ類などの架橋剤を添加して、水酸基を架橋させる方法等が挙げられる。これらのポリビニルアセタール系樹脂の架橋方法は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0035】

上記水酸基と反応する架橋剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、グリオキサザール、硫黄原子を分子鎖中に含むジアルデヒド、グリオキサザール-エチレングリコール反応物、両末端がアルデヒドで変性されたポリビニルアルコール、ジアルデヒドデンプン、ポリアクロレインなどのジアルデヒド類；*N*-メチロール尿素、*N*-メチロールメラミン、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンなどのメチロール類； $\alpha$ -ヒドロキシエチルスルホン酸、エピクロルヒドリン、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル化されたビスフェノールA型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル化されたグリセリン、分子鎖中に3個以上のグリシジルエーテル基を有するポリエチレングリコール、トリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテル変性物、ソルビトールのポリグリシジルエーテル変性物、ソルビタンのポリグリシジルエーテル変性物、ポリグリセロールのポリグリシジルエーテル変性物などの多価エポキシ類；ジカルボン酸、トリエチレングリコールとアクリル酸メチルとのマイケル付加物、ポリアクリル酸、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体とイソブチレン-無水マレイン酸共重合体との混合物などの多価カルボン酸類；トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチ

レンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；ポリフェノール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチルエステル、ラクタム、オキシム、アミド、3級アルコールなどでブロックされたポリイソシアネート類等が挙げられる。これらの水酸基と反応する架橋剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0036】

ポリビニルアセタール系樹脂、好ましくはポリビニルブチラール樹脂を可塑化するために用いられる中間膜用可塑剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、一塩基性有機酸エステル系、多塩基性有機酸エステル系などの有機酸エステル系可塑剤や、有機リン酸系、有機亜リン酸系などのリン酸系可塑剤等が挙げられる。

#### 【0037】

上記一塩基性有機酸エステル系可塑剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどのグリコールと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプタン酸、 $n$ -オクタン酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸( $n$ -ノニル酸)、デシル酸などの一塩基性有機酸との反応によって得られるグリコール系エステル等が挙げられる。

#### 【0038】

上記多塩基性有機酸エステル系可塑剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭素数が4～8の直鎖状もしくは分岐状アルコールと、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸などの多塩基性有機酸との反応によって得られるエステル等が挙げられる。

#### 【0039】

上記有機酸エステル系可塑剤の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチレングリコールジ2-エチルブチレート、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート、トリエチレングリコールジ $n$ -ヘプタノエート、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジ $n$ -オクタノエート、トリエチレングリコールジ2-エチルペントエート、テトラエチレングリコールジ2-エチルブチレート、テトラエチレングリコールジ $n$ -ヘプタノエート、ジヘキシルアジペート、ジベンジルフタレート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルカルビトールアジペート、エチレングリコールジ2-エチルブチレート、1, 3-プロピレングリコールジ2-エチルブチレート、1, 4-プロピレングリコールジ2-エチルブチレート、1, 4-ブチレングリコールジ2-エチルブチレート、1, 2-ブチレングリコールジ2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジ2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート、ジエチレングリコールジカプリエート、ジプロピレングリコールジ2-エチルブチレート等が挙げられる。

#### 【0040】

上記リン酸系可塑剤の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスファイト等が挙げられる。

#### 【0041】

上記各種中間膜用可塑剤のなかでも、例えば、トリエチレングリコールジ2-エチルブチレート(3GH)、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート(3GO)、トリエチレングリコールジ $n$ -ヘプタノエート(3G7)、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジ $n$ -オクタノエート、テトラエチレングリコールジ2-エチルブチレート、テトラエチレングリコールジ $n$ -ヘプタノエート、ジヘキシルアジペート、ジベンジルフタレート等が好適に用いられ、なかでも、3GH、3GO、3G7等がより好適に用いられる。これらの中間膜用可塑剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0042】

また、例えば、前記第一の条件を満たす合わせガラス用中間膜としては、アセタール化度が65～85mol%のポリビニルアセタール系樹脂からなるものであることが好ましい。なお、上記アセタール化度とは、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール基が原料となるポリビニルアルコール樹脂の2つの水酸基をアセタール化して形成されていることから、アセタール化された2つの水酸基を数える方法により算出したものを言う。

#### 【0043】

また、例えば、前記第一の条件を満たす合わせガラス用中間膜としては、赤外吸収スペクトルを測定した時の水酸基のピークの半値幅が $250\text{ cm}^{-1}$ 以下であるポリビニルアセタール系樹脂からなるものであることが好ましく、より好ましくは上記水酸基のピークの半値幅が $230\text{ cm}^{-1}$ 以下であるポリビニルアセタール系樹脂からなるものである。なお、上記赤外吸収スペクトルを測定した時の水酸基のピークの半値幅は、例えばHORIIBA社製の商品名「FT-IR」を用いて、合わせガラス用中間膜の赤外吸収スペクトルを求め、得られたピークのうち水酸基に対応するピークから測定することができる。

#### 【0044】

また、例えば、前記第一の条件を満たす合わせガラス用中間膜としては、多層構造であるものであることが好ましい。合わせガラス用中間膜を特性の異なる複数の樹脂層（樹脂膜）からなる多層構造とすることにより、各樹脂層間の剥離強度が低下して、合わせガラス用中間膜に力が加わった際に、各樹脂層間で滑りが発生することにより、衝撃を効果的に吸収することができる。

#### 【0045】

上記多層構造の合わせガラス用中間膜を構成する各樹脂層としては、各樹脂層の接着力が異なるものであることが好ましく、特に限定されるものではないが、例えば、各樹脂層がポリビニルアセタール系樹脂を主成分としてなる場合、可塑剤の含有量がポリビニルアセタール系樹脂100重量部に対して5重量部以上異なるもの；ポリエチレンテレフタレート（PET）からなる樹脂層（PETフィルム）とポリビニルアセタール系樹脂からなる樹脂層との積層体等のように各樹脂層が異なる樹脂からなるもの；各樹脂層に種類や含有量の異なる接着力調整剤が含有されたもの；各樹脂層を構成するポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度が異なるもの等や、これらの積層体等が挙げられる。

#### 【0046】

上記接着力調整剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭素数が2～8の直鎖状もしくは分岐状カルボン酸の金属塩等が挙げられる。上記炭素数が2～8の直鎖状もしくは分岐状カルボン酸の金属塩の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、ペンタン酸金属塩（炭素数5）、ヘキサン酸（2-エチルブタン酸）金属塩（炭素数6）、ヘプタン酸金属塩（炭素数7）、オクタン酸金属塩（炭素数8）等が挙げられる。これらの接着力調整剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0047】

各樹脂層に種類や含有量の異なる接着力調整剤を含有させることにより、合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力の経時低下防止と合わせガラスの白化防止とを効果的に両立させることができる。

#### 【0048】

さらに、例えば、前記第一の条件を満たす合わせガラス用中間膜としては、ゴム粒子が分散されているものであることが好ましい。合わせガラス用中間膜中にゴム粒子を分散させることによって、合わせガラス用中間膜に力が加わった際に、合わせガラス用中間膜を構成する例えばポリビニルアセタール系樹脂などの樹脂とゴム粒子との界面において滑りが発生することにより、衝撃を効果的に吸収することができる。

#### 【0049】

上記ゴム粒子としては、特に限定されるものではないが、例えば、周りの樹脂と屈折率が近く、得られる合わせガラス用中間膜の可視光線透過率等を低下させにくいことから、ポリビニルアセタール系樹脂架橋体等が好適に用いられる。これらのゴム粒子は、単独で

用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0050】

上記ゴム粒子の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、合わせガラス用中間膜における上記ゴム粒子の含有量は、特に限定されるものではないが、合わせガラス用中間膜を構成する例えばポリビニルアセタール系樹脂などの樹脂100重量部に対し、ゴム粒子0.01~10重量部であることが好ましい。

#### 【0051】

前記第一の条件を満たす上述の合わせガラス用中間膜を用いる場合には、合わせガラス用中間膜は、厚みが $700\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1500\mu\text{m}$ 以上である。合わせガラス用中間膜の厚みを $700\mu\text{m}$ 以上とすることにより、前記HIC値をより一層低減させることができる。

#### 【0052】

また、前記(1)合わせガラス用中間膜により衝撃を吸収する合わせガラスとしては、前記第一の条件を満たす上述の合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラス以外にも、例えば、合わせガラス用中間膜として、温度 $22\pm 3^{\circ}\text{C}$ において、剥離速度 $500\text{mm}/\text{分}$ で測定した時の合わせガラス用中間膜とガラス板との $180^{\circ}$ 度剥離強度が $2.5\text{N}/\text{mm}$ 以下である合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスが挙げられる。

#### 【0053】

合わせガラス用中間膜とガラス板との剥離強度を低くすることにより、衝突の際の衝撃を合わせガラス用中間膜とガラス板との界面の滑りによって吸収することができる。上記合わせガラス用中間膜とガラス板との $180^{\circ}$ 度剥離強度が $2.5\text{N}/\text{mm}$ を超えると、本発明の合わせガラスの前記HIC値が1000を超えることがある。

#### 【0054】

なお、上記合わせガラス用中間膜とガラス板との $180^{\circ}$ 度剥離強度は、従来公知の引張試験機を用いて測定することができる。例えば、本発明の合わせガラスがガラス板とガラス板との間に合わせガラス用中間膜が挟着されてなる場合、合わせガラスを幅 $10\text{mm}$ 、長さ $100\text{mm}$ に裁断(カット)して試験片を作製し、この試験片の片面のガラス板を除去して合わせガラス用中間膜の一端を予め剥離させた後、この試験片を引張試験機(例えば、オリエンテック社製の商品名「テンシロンUCE500」)の下部つかみ(下部チャック)に水平に取り付け、予め剥離させた合わせガラス用中間膜の一端を引張試験機の上部つかみ(上部チャック)に取り付け、温度 $22\pm 3^{\circ}\text{C}$ において、剥離速度 $500\text{mm}/\text{分}$ で角度 $180^{\circ}$ 度に引張って合わせガラス用中間膜をガラス板から剥離させ、その時の引き剥がし力( $\text{N}/10\text{mm}$ )を測定して、 $180^{\circ}$ 度剥離強度( $\text{N}/\text{mm}$ )を算出すれば良い。

#### 【0055】

上記合わせガラス用中間膜とガラス板との $180^{\circ}$ 度剥離強度を $2.5\text{N}/\text{mm}$ 以下とする方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、合わせガラス用中間膜のガラス板と接する層をガラス板に対する接着力が弱い樹脂からなるものとする方法や、合わせガラス用中間膜のガラス板と接する層の表面に例えばエンボス加工などの表面処理を施す方法等が挙げられる。

#### 【0056】

上記ガラス板に対する接着力が弱い樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、前記炭素数が2~8の直鎖状もしくは分岐状カルボン酸の金属塩などの接着剤調整剤を適度に含有させたポリビニルアセタール系樹脂等が挙げられる。

#### 【0057】

次に、前記(2)少なくとも一方のガラス板の厚みを薄くして、衝突時に容易にガラス板が変形および/または割れることにより衝撃を吸収するとともに、車両用のガラスとして必要な例えば耐貫通性等の基本的な諸性能を合わせガラス用中間膜の性能により達成する合わせガラスとしては、特に限定されるものではないが、例えば、本発明の合わせガラ

スがガラス板とガラス板との間に合わせガラス用中間膜が挟着されてなる場合、少なくとも一方のガラス板の厚みが1.8 mm以下である合わせガラスが挙げられ、なかでも、少なくとも一方のガラス板の厚みが1.3 mm以下である合わせガラスが好ましい。

#### 【0058】

上記少なくとも一方のガラス板の厚みが1.8 mm以下、好ましくは1.3 mm以下である合わせガラスは、衝突時に容易にガラス板が変形および／または割れることにより衝撃を効果的に吸収することができる。一般に、合わせガラスの前記HIC値は衝突時の合わせガラスの変形と強い関係を有しており、合わせガラスのHIC値は、衝突時の合わせガラスの変形量が増加する程減少する。すなわち、合わせガラスの変形が大きい程、合わせガラスのHIC値が下がることとなる。なお、上記少なくとも一方のガラス板の厚みが1.8 mm以下、好ましくは1.3 mm以下である合わせガラスを車両用のガラスとして使用する場合には、厚みが厚い方のガラス板を車外側、厚みが薄い方のガラス板を車内側とすることが好ましい。

#### 【0059】

このように少なくとも一方のガラス板の厚みを1.8 mm以下、好ましくは1.3 mm以下とすることにより、合わせガラスのHIC値を低くすることはできるものの、車両用のガラスとして必要な例えば耐貫通性等の基本的な諸性能が不充分となることがあるが、合わせガラス用中間膜として、以下に述べるような耐貫通性等に優れる合わせガラス用中間膜を用いることにより、合わせガラス全体としての基本的な諸性能を満たすことが可能となる。

#### 【0060】

すなわち、本発明の合わせガラスが上記のような構成である場合、合わせガラス用中間膜は、合わせガラスとされた際の落球高さ測定試験により測定した落球高さが4 m以上であることが好ましく、より好ましくは5 m以上であり、さらに好ましくは7 m以上である。合わせガラス用中間膜の合わせガラスとされた際の上記落球高さがこのような条件（以下、「第二の条件」と記すこともある）を満たすことにより、得られる合わせガラスは、耐貫通性等に優れるものとなり、車両用のガラスとして好適に使用されるものとなる。合わせガラス用中間膜の合わせガラスとされた際の上記落球高さが4 m未満であると、得られる合わせガラスの耐貫通性等が不充分となって、車両用のガラスとしては使用することができなくなることがある。

#### 【0061】

上記第二の条件を満たす合わせガラス用中間膜としては、特に限定されるものではないが、例えば、架橋されたポリビニルアセタール系樹脂からなる合わせガラス用中間膜；耐貫通性に優れる樹脂層を少なくとも1層含む多層構造の合わせガラス用中間膜；厚みが800  $\mu$ m以上の合わせガラス用中間膜等が挙げられる。

#### 【0062】

上記第二の条件を満たす合わせガラス用中間膜において、上記架橋されたポリビニルアセタール系樹脂としては、前述したものと同様の架橋されたポリビニルアセタール系樹脂を用いることができる。

#### 【0063】

また、上記第二の条件を満たす合わせガラス用中間膜において、上記耐貫通性に優れる樹脂層としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等からなる樹脂層、前記中間膜用可塑剤の含有量を必要最小限に抑えたポリビニルアセタール系樹脂からなる樹脂層等が挙げられる。ただし、このような耐貫通性に優れる樹脂層は、ガラス板に対する接着力等に欠けることが多いので、ポリビニルアセタール系樹脂100重量部に対し、好ましくは中間膜用可塑剤35重量部以上が含有されてなるポリビニルアセタール系樹脂層で挟み込んだ多層構造とすることが好ましい。

#### 【0064】

さらに、上記第二の条件を満たす合わせガラス用中間膜としては、厚みが800  $\mu$ m以上の合わせガラス用中間膜が好ましく、より好ましくは厚みが900  $\mu$ m以上の合わせガ

ラス用中間膜である。合わせガラス用中間膜の厚みを  $800\mu\text{m}$  以上とすることにより、合わせガラス用中間膜ひいては合わせガラスの耐貫通性等を効果的に向上させることができる。

#### 【0065】

次に、前記(3) 合わせガラスの一方の側(車両用のガラスとして使用した時に車内側となる側)をガラス板の代わりに透明樹脂板(透明樹脂フィルム)とすることにより合わせガラス全体の衝撃吸収性を向上させる合わせガラスとしては、特に限定されるものではないが、例えば、合わせガラス用中間膜がガラス板と透明樹脂板との間に挟着されてなる合わせガラスが挙げられる。

#### 【0066】

上記合わせガラス用中間膜がガラス板と透明樹脂板との間に挟着されてなる合わせガラスは、特に限定されるものではないが、ヘーズ値が2.0%以下であることが好ましく、また、落球高さ測定試験により測定した落球高さが4m以上であることが好ましく、より好ましくは5m以上であり、さらに好ましくは7m以上である。このような合わせガラスは、両面がガラス板からなる合わせガラスに比べて衝撃吸収性能が十分に高く、HIC値が1000以下となる。

#### 【0067】

上記透明樹脂板は、特に限定されるものではないが、例えば、可視光線透過率に優れ、ヘーズ値が低いことから、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂およびポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種類の樹脂からなることが好ましく、また、落球高さ測定試験により測定した落球高さが4m以上となるような厚みを有していることが好ましい。なお、上記アクリル系樹脂は、アクリル系単独重合体であっても良いし、アクリル系共重合体であっても良い。

#### 【0068】

また、上記透明樹脂板は、一般に傷が付きやすいことから、得られる合わせガラスを車両用ガラスとして用いるためには、透明エラストマー等で被覆されていることが好ましい。上記透明エラストマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ウレタン系エラストマー、ナイロン系エラストマー、直鎖状低密度ポリエチレン等が挙げられる。これらの透明エラストマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0069】

本発明の合わせガラスに用いられる合わせガラス用中間膜の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、前記ポリビニルアセタール系樹脂などの樹脂成分および前記中間膜用可塑剤の各所定量と、必要に応じて含有させる例えば前記接着力調整剤やゴム粒子などの添加剤の各所定量とを配合し、均一に混練した後、押出成形法、カレンダー成形法、プレス成形法、キャストイング成形法、インフレーション成形法などの従来公知の成形方法によりシート状に成形(製膜)することにより、所望の合わせガラス用中間膜を得ることができる。

#### 【0070】

本発明の合わせガラスの製造方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の合わせガラスの製造方法で良い。例えば、本発明の合わせガラスがガラス板とガラス板との間に合わせガラス用中間膜が挟着されてなる場合、上記合わせガラス用中間膜をガラス板とガラス板との間に挟み、これをゴムバッグに入れ、減圧吸引しながら約70~110℃程度の温度で予備圧着(予備接着)した後、オートクレーブを用いるか、または、プレスを行って、約120~150℃程度の温度および約980~1470kPa(約10~15kg/cm<sup>2</sup>)程度の圧力で本圧着(本接着)を行うことにより、所望の合わせガラスを得ることができる。

#### 【0071】

また、上記合わせガラスの製造方法において、少なくとも一対のガラス板間に可塑化されたポリビニルブチラル樹脂などの可塑化されたポリビニルアセタール系樹脂からなる



合わせガラス用中間膜を介在させ、減圧下で吸引脱気すると同時に、約60～100℃程度の温度で加熱圧着しても良い。より具体的には、ガラス板／合わせガラス用中間膜／ガラス板の積層体をゴムバッグに入れ、例えばオートクレーブ中で、約-66.5～-93.1 kPa（-500～-700 mmHg）程度の減圧下で吸引脱気しながら約60～100℃程度の温度および約98～980 kPa（約1～10 kg/cm<sup>2</sup>）程度の圧力で10～30分間程度加熱圧着し、脱気と接着とを同時に行うことにより、合わせガラスを製造しても良い。

#### 【0072】

この製造方法においては、上述のように、加熱圧着する時の温度を約60～100℃程度の範囲に限定し、圧着圧力、圧着時間および吸引脱気する時の減圧度等の諸条件を上記程度の範囲内で適宜設定することにより、合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力を所望の適性範囲内に収まるように調整することができる。

#### 【0073】

本発明の合わせガラスは、前記HIC値が1000以下となされているので、外部から加えられた衝撃を緩和する性能に優れ、特に車両用のガラスとして使用した場合において、対人事故が発生して頭部が衝突した時の衝撃緩和性能に優れるものとなる。

#### 【0074】

本発明の合わせガラスを車両用のガラスとして使用し、窓枠に固定した場合には、特に窓枠や下端部に近い部分においてHIC値が高くなる傾向にある。また、対人事故が発生した場合、歩行者等の頭部が衝突する箇所は車両用のガラス（特にフロントガラス）の下端部分の確率が高い。従って、特に窓枠や下端部に近い部分のHIC値が低くなるように調整しておいても良い。

#### 【0075】

このような車両用のガラスとして使用される合わせガラスとしては、上端から下端に向かって順次厚くなっている楔形状の合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスや、周辺部の厚みが中央部の厚みよりも厚くなっている形状の合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラス等が挙げられる。

#### 【発明の効果】

#### 【0076】

本発明の合わせガラスは、前記HIC値が1000以下となされているので、外部から加えられた衝撃を緩和する性能に優れ、特に車両用のガラスとして使用した場合において、対人事故が発生して頭部が衝突した時の衝撃緩和性能に優れるものとなる。

#### 【0077】

また、本発明の合わせガラスは、前記第一の条件および／または第二の条件を満たす合わせガラス用中間膜を用いたり、ポリビニルアセタール系樹脂、好ましくはポリビニルブチラール樹脂100重量部に対し、中間膜用可塑剤35重量部以上が含有されてなる合わせガラス用中間膜を用いることにより、上記効果がより確実なものとなる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0078】

本発明をさらに詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0079】

##### （実施例1）

##### （1）合わせガラス用中間膜の製造

ポリビニルアセタール系樹脂としてポリビニルブチラール樹脂 {ブチラール化度（アセタール化度）65.0モル%、ビニルアセテート成分の割合1.1モル%} 100重量部および中間膜用可塑剤としてトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート（3GO）30重量部を混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて、150℃で30分間プレス成形を行って、厚み760 μmの樹脂膜（a）を

得た。次に、中間膜用可塑剤の量を 30 重量部から 50 重量部に変更したこと以外は樹脂膜 (a) の場合と同様にして、厚み  $760\mu\text{m}$  の樹脂膜 (b) を得た。次いで、得られた樹脂膜 (b) を 2 枚の樹脂膜 (a) で挟み、加熱プレスを行って熱圧着することにより、3 層構造の合わせガラス用中間膜を製造した。

#### 【0080】

##### (2) 合わせガラスの製造

上記で得られた合わせガラス用中間膜を厚み 2.5 mm の透明な 2 枚のフロートガラス板で挟み込み、これをゴムバッグに入れ、 $2660\text{Pa}$  ( $20\text{mmHg}$ ) の真空度で 20 分間脱気した後、脱気したままの状態オープンに移し、さらに  $90^\circ\text{C}$  で 30 分間保持しつつ真空プレスして予備圧着を行った。次いで、予備圧着された合わせガラス積層体をオートクレーブ中に入れ、温度  $135^\circ\text{C}$ 、圧力  $1176\text{kPa}$  ( $12\text{kg/cm}^2$ ) の条件で 20 分間本圧着を行って、合わせガラスを製造した。

#### 【0081】

##### (実施例 2)

ポリビニルアセタール系樹脂として赤外吸収スペクトルを測定した時の水酸基のピークの半値幅が  $245\text{cm}^{-1}$  以下であるポリビニルブチラール樹脂 100 重量部および中間膜用可塑剤としてトリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエート (3GO) 30 重量部を混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて、 $150^\circ\text{C}$  で 30 分間プレス成形を行って、厚み  $760\mu\text{m}$  の合わせガラス用中間膜を製造した。次いで、この合わせガラス用中間膜を用いたこと以外は実施例 1 の場合と同様にして、合わせガラスを製造した。

#### 【0082】

##### (実施例 3)

ポリビニルアセタール系樹脂としてポリビニルブチラール樹脂 (ブチラール化度 71.0 モル%) 100 重量部および中間膜用可塑剤としてトリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエート (3GO) 30 重量部を混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて、 $150^\circ\text{C}$  で 30 分間プレス成形を行って、厚み  $760\mu\text{m}$  の合わせガラス用中間膜を製造した。次いで、この合わせガラス用中間膜を用いたこと以外は実施例 1 の場合と同様にして、合わせガラスを製造した。

#### 【0083】

##### (実施例 4)

平均重合度 1500、鹸化度 99.5 モル% のポリビニルアルコールを 10 重量% 濃度となるように純水に溶解してポリビニルアルコール水溶液を調製した。次に、このポリビニルアルコール水溶液 100 重量部に対し、酸触媒として 10 重量% 塩酸 0.8 重量部およびアルデヒドとして  $n$ -ブチルアルデヒド 5.73 重量部を加えた後、 $85\sim 95^\circ\text{C}$  で攪拌しながら 1 時間反応させた。その後、酸触媒として 10 重量% 塩酸 3.5 重量部を追加し、 $85^\circ\text{C}$  で攪拌しながら 2 時間反応を行って、ポリビニルブチラール樹脂架橋体の粒子を得た。得られたポリビニルブチラール樹脂架橋体の粒子の平均粒子径は  $1.0\mu\text{m}$  であった。

#### 【0084】

ポリビニルアセタール系樹脂としてポリビニルブチラール樹脂 (アセタール化度 65.0 モル%、ビニルアセテート成分の割合 1.1 モル%) 100 重量部、中間膜用可塑剤としてトリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエート (3GO) 30 重量部およびゴム粒子として上記で得られたポリビニルブチラール樹脂架橋体の粒子 5 重量部を混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて、 $150^\circ\text{C}$  で 30 分間プレス成形を行って、厚み  $760\mu\text{m}$  の合わせガラス用中間膜を製造した。次いで、この合わせガラス用中間膜を用いたこと以外は実施例 1 の場合と同様にして、合わせガラスを製造した。

#### 【0085】

##### (実施例 5)



ポリビニルアセタール系樹脂として実施例 4 で調製したポリビニルブチラール樹脂架橋体 100 重量部および可塑剤としてトリエチレングリコールジ 2-エチルブチレート (3 GH) 40 重量部を混合し、これを混練機で十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて、温度 150℃、圧力 9800 kPa ( $100 \text{ kg/cm}^2$ ) の条件で 20 分間プレス成形を行って、厚み 760  $\mu\text{m}$  の合わせガラス用中間膜を製造した。次いで、この合わせガラス用中間膜を用いたこと以外は実施例 1 の場合と同様にして、合わせガラスを製造した。

#### 【0086】

実施例 1～実施例 5 で得られた合わせガラス用中間膜の特性 {1. 貯蔵弾性率 ( $E'$ )、2.  $\tan \delta$ 、3. 降伏点応力 ( $\sigma_Y$ )、4. 降伏点歪み ( $\epsilon_Y$ )、5. 破断点応力 ( $\sigma_B$ )、6. 破断点歪み ( $\epsilon_B$ )、7. 破断エネルギー} を以下の方法で測定した。また、実施例 1～実施例 5 で得られた合わせガラスの性能 (8. HIC 値、9. 落球高さ) を以下の方法で測定した。それらの結果は表 1 に示すとおりであった。

#### 【0087】

1. 貯蔵弾性率 ( $E'$ ) および 2.  $\tan \delta$

動的粘弾性測定装置を用いて、温度 20℃において、 $5.0 \times 10^1 \sim 3.0 \times 10^2$  Hz の周波数領域で周波数を変えながら合わせガラス用中間膜の動的粘弾性を測定した。上記測定で得られた貯蔵弾性率の最大値を貯蔵弾性率 { $E'$  (Pa)} とし、上記測定で得られた  $\tan \delta$  の最小値を  $\tan \delta$  の測定結果とした。

#### 【0088】

3. 降伏点応力 ( $\sigma_Y$ )、4. 降伏点歪み ( $\epsilon_Y$ )、5. 破断点応力 ( $\sigma_B$ )、6. 破断点歪み ( $\epsilon_B$ ) および 7. 破断エネルギー

JIS K 7127 に準拠して、合わせガラス用中間膜をダンベル状 1 号形試験片とし、引張試験機を用いて、温度 20℃において、引張速度 500%/分で引っ張って破断抵抗 (MPa) を測定し、得られた値から応力 { $\sigma$  (MPa)} - 歪み { $\epsilon$  (%) } 曲線を求めた後、得られた応力 ( $\sigma$ ) - 歪み ( $\epsilon$ ) 曲線から降伏点応力 { $\sigma_Y$  (MPa)}、降伏点歪み { $\epsilon_Y$  (%) }、破断点応力 { $\sigma_B$  (MPa)} および破断点歪み { $\epsilon_B$  (%) } を測定した。また、上記応力 ( $\sigma$ ) - 歪み ( $\epsilon$ ) 曲線から前記式 (2) により破断エネルギー ( $\text{J/mm}^2$ ) を算出した。なお、上記引張速度 500%/分とは、1 分間に試験片のチャック間距離の 5 倍の距離を動かす速度を意味する。

#### 【0089】

8. HIC 値

図 1 に示す HIC 値測定装置を用いて合わせガラスの HIC 値を測定し、下記判定基準により HIC 値を評価した。

[判定基準]

- ……HIC 値が 1000 以下であった (合格)。
- ×……HIC 値が 1000 を超えていた (不合格)。

#### 【0090】

9. 落球高さ

合わせガラスを  $23 \pm 3^\circ\text{C}$  の温度下に 16 時間放置した後、この合わせガラスの周縁部を支持枠に固定して合わせガラスを水平に保持した状態とし、その上から合わせガラスの中央部に 2.26 kg の鋼球を自由落下させ、合わせガラスが鋼球の貫通を防止できる落球高さ (m) を測定し、下記判定基準により落球高さを評価した。

[判定基準]

- ……落球高さが 4 m 以上であった (合格)。
- ×……落球高さが 4 m 未満であった (不合格)。

#### 【0091】

【表1】

	合 合 せ ガ ラ ス 用 中 間 膜						合わせガラス		
	貯蔵弾性率 E' (Pa)	tan δ	降伏点応力 σY (MPa)	降伏点歪み εY (%)	破断点応力 σB (MPa)	破断点歪み εB (%)	破断エネルギー (J/mm <sup>2</sup> )	H I C 値	落球高さ
実施例 1	2.0×10 <sup>8</sup>	0. 25	0. 19	20	12. 0	800	1. 7	○	○
実施例 2	2.0×10 <sup>8</sup>	0. 25	0. 19	18	13. 0	750	1. 7	○	○
実施例 3	2.5×10 <sup>8</sup>	0. 23	0. 20	16	13. 0	750	1. 8	○	○
実施例 4	4.0×10 <sup>8</sup>	0. 20	0. 21	16	15. 4	690	1. 9	○	○
実施例 5	3.0×10 <sup>8</sup>	0. 22	0. 23	15	18. 0	690	2. 1	○	○

## 【0092】

## (実施例6)

ポリビニルアセタール系樹脂としてポリビニルブチラール樹脂（ブチラール化度65.0モル%、ビニルアセテート成分の割合1.1モル%）100重量部および中間膜用可塑剤としてトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート（3GO）30重量部を混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて、150℃で30分間プレス成形を行って、厚み760 $\mu$ mの樹脂膜（a）を得た。次いで、得られた2枚の樹脂膜（a）の間にポリエチレンテレフタレート（PET）からなる厚み100 $\mu$ mの樹脂膜を挟み、加熱プレスによる熱圧着を行って、3層構造の合わせガラス用中間膜を製造した。

## 【0093】

上記で得られた合わせガラス用中間膜を厚み1.8mmおよび厚み1.4mmの透明な2枚のフロートガラス板で挟み込み、これをゴムバッグに入れ、2660Pa（20mmHg）の真空度で20分間脱気した後、脱気したままの状態オープンに移し、さらに90℃で30分間保持しつつ真空プレスして予備圧着を行った。次いで、予備圧着された合わせガラス積層体をオートクレーブ中に入れ、温度135℃、圧力1176kPa（12kg/cm<sup>2</sup>）の条件で20分間本圧着を行って、合わせガラスを製造した。

## 【0094】

## (実施例7)

ポリビニルアセタール系樹脂としてポリビニルブチラール樹脂（ブチラール化度65.0モル%、ビニルアセテート成分の割合1.1モル%）100重量部および中間膜用可塑剤としてトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート（3GO）50重量部を混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて、150℃で30分間プレス成形を行って、厚み760 $\mu$ mの樹脂膜（b）を得た。次に、中間膜用可塑剤（3GO）の量を50重量部から30重量部に変更したこと以外は樹脂膜（b）の場合と同様にして、厚み760 $\mu$ mの樹脂膜（a）を得た。次に、得られた樹脂膜（a）を2枚の樹脂膜（b）で挟み、加熱プレスを行って熱圧着することにより、3層構造の合わせガラス用中間膜を製造した。次いで、この合わせガラス用中間膜を用いたこと以外は実施例6の場合と同様にして、合わせガラスを製造した。

## 【0095】

## (実施例8)

ポリビニルアセタール系樹脂として実施例4で調製したポリビニルブチラール樹脂架橋体100重量部および可塑剤としてトリエチレングリコールジ2-エチルブチレート（3GH）40重量部を混合し、これを混練機で十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて、温度150℃、圧力9800kPa（100kg/cm<sup>2</sup>）の条件で20分間プレス成形を行って、厚み760 $\mu$ mの合わせガラス用中間膜を製造した。次いで、この合わせガラス用中間膜を用いたこと以外は実施例6の場合と同様にして、合わせガラスを製造した。

## 【0096】

## (実施例9)

実施例1で製造した合わせガラス用中間膜を厚み2.5mmのフロートガラス板と表面が透明エラストマーからなる傷付き防止層で被覆された厚み1.0mmのポリメチルメタクリレート（PMMA）樹脂板とで挟着し、これをゴムバッグに入れ、2660Pa（20mmHg）の真空度で20分間脱気した後、脱気したままの状態オープンに移し、さらに90℃で30分間保持しつつ真空プレスして予備圧着を行った。次いで、予備圧着された合わせガラス積層体をオートクレーブ中に入れ、温度135℃、圧力1176kPa（12kg/cm<sup>2</sup>）の条件で20分間本圧着を行って、合わせガラスを製造した。

## 【0097】

## (実施例10)

ポリビニルアセタール系樹脂としてポリビニルブチラール樹脂（ブチラール化度65.

0モル%、ビニルアセテート成分の割合1.1モル%)100重量部および中間膜用可塑剤としてトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート(3GO)30重量部を混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて、150℃で30分間プレス成形を行った。上記プレス成形において、一方の辺の端部の厚みが660 $\mu$ mとなるようにし、これに対向する他方の辺の端部の厚みが860 $\mu$ mとなるようにして、楔形状の合わせガラス用中間膜を製造した。次いで、この合わせガラス用中間膜を用いたこと以外は実施例1の場合と同様にして、合わせガラスを製造した。

【0098】

実施例6～実施例10で得られた合わせガラスの性能(8. HIC値、9. 落球高さ)を前記方法で評価した。その結果は表2に示すとおりであった。

【0099】

【表2】

	合わせガラス	
	HIC値	落球高さ
実施例6	○	○
実施例7	○	○
実施例8	○	○
実施例9	○	○
実施例10	○	○

【0100】

表1および表2から明らかなように、本発明による実施例1～実施例10の合わせガラスは、いずれもHIC値が1000以下と低く、落球高さが4m以上と高かった。

【産業上の利用可能性】

【0101】

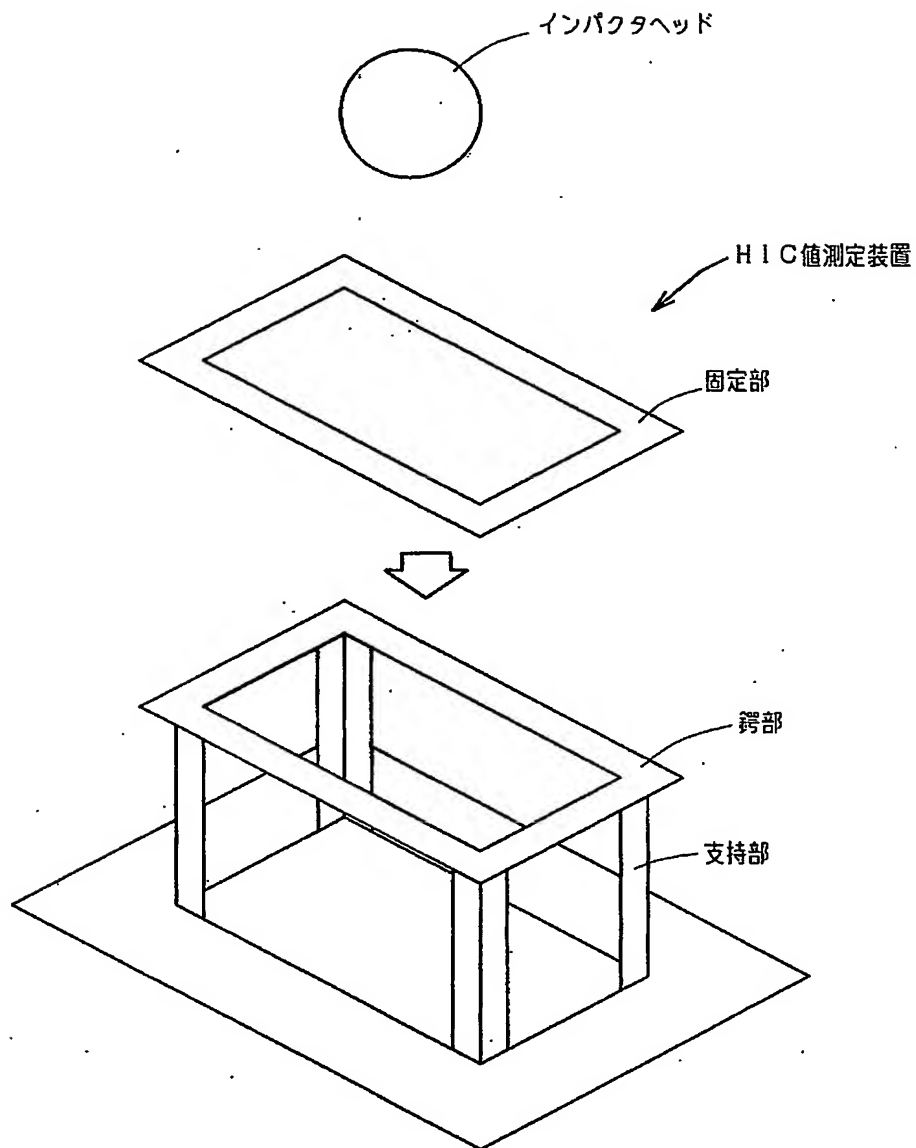
以上述べたように、本発明の合わせガラスは、少なくとも合わせガラス用中間膜とガラス板とが積層され、一体化されてなる合わせガラスであって、ヨーロッパ・エンハンスド・ビークル・セーフティ・コミッティー(European Enhanced Vehicle-safety Committee;EEVC/WG17)の規定に準拠して測定した頭部衝撃指数(Head Injury Criteria;HIC)値が1000以下となされているので、外部から加えられた衝撃を緩和する性能に優れ、特に車両用のガラスとして使用した場合において、対人事故が発生して頭部が衝突した時の衝撃緩和性能に優れるものであり、特に自動車のフロントガラスのような車両用のガラスとして好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0102】

【図1】本発明の合わせガラスのHIC値を測定するHIC値測定装置の一例を模式的に示す分解斜視図である。

【書類名】図面  
【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外部から加えられた衝撃を緩和する性能に優れ、特に車両用のガラスとして使用した場合において、対人事故が発生して頭部が衝突した時の衝撃緩和性能に優れる合わせガラスを提供する。

【解決手段】 少なくとも合わせガラス用中間膜とガラス板とが積層され、一体化される合わせガラスであって、ヨーロピアン・エンハンスド・ビークル・セーフティ・コミッティー (European Enhanced Vehicle-safety Committee; EEVC/WG17) の規定に準拠して測定した頭部衝撃指数 (Head Injury Criteria; HIC) 値が1000以下であることを特徴とする合わせガラス。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 9 4 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 7 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社